

専攻		学籍番号		指導教官氏名	
申請者氏名	石 信 一				

## 論 文 要 旨

論文題目	金属表面へのキセノン吸着の 理論的考察と電子分光法による解析
------	-----------------------------------

(要旨 1,200字以内)

金属表面上の希ガスの吸着の研究は、気体と金属表面の弱い相互作用系の典型としての基礎的な意義がある。近年、電子分光法 (Electron Spectroscopy) による吸着種の電子状態の研究は、結合状態等を理解する上で基本的であることから常に強い関心を持たれている。こうした観点から、光電子スペクトル (Photoelectron Spectroscopy; PES) による希ガス、特に、キセノン (Xe) 吸着系の研究が盛んに行なわれている。その理由として、希ガスの電子状態が閉殻であるから、希ガス-金属の相互作用の機構は単純で得られるスペクトルの解釈も明快にできると期待されるからである。しかし、実際はそれに反して、スペクトルの解釈は単純でない。加えて、キセノン吸着系は、吸着現象の理解に不可欠な吸着力の機構に関して未解決な問題がある。本来、吸着系のスペクトルの解釈を、吸着状態の理解抜きに論ずることは意味がない。そこで、本稿では、まず、吸着力の計算を考察し、その考え方・概念を基にしたスペクトルの解釈 - ピークの帰属とシフトの解析 - を行なった。

希ガス吸着は、通常、“物理吸着”のカテゴリーに入れられる。物理吸着力は、主にファンデルワールス力 (Van der Waals force) と考えられている。ヘリウム (He) の吸着エネルギーは  $\sim 0.2 \text{ Kcal/mol}$  と小さく、その吸着力を

ファンデルワールス力として、吸着現象の解釈に問題は生じない。しかし、キセノンの吸着エネルギーは5-10 Kcal/molで、固体キセノンの凝集エネルギー(3.6 Kcal/mol)に比べて大きく、かつ、キセノンの吸着によって、金属の仕事関数が減少する。その変化の大きさは $\sim 1$  eVを越える系もある。こうした実験結果の解釈を行なう場合、吸着力をファンデルワールス力のみに基づく吸着と考えると、上記二つの実験結果をコンシステントに説明することは難しい。キセノンの吸着力は、ファンデルワールス力に加えて、Xe原子と金属の電子遷移に基づく電荷移動力(Charge transfer force)を考えるのが自然である。著者の計算は、電荷移動理論(Charge transfer theory; CT)を直接発展させたもので、従来の計算で考慮されていなかった反発ポテンシャルを取り入れ、吸着ポテンシャルエネルギー曲線の極小値から吸着エネルギーを算出する。計算結果は、上記二つの実験結果をコンシステントに説明でき、また、従来の電荷移動理論で使用されているパラメーターの内容を理解することができる。このように、希ガス吸着といえども、キセノン吸着の場合、Xe-金属の電子遷移による直接の相互作用が重要である。こうした視点をもってスペクトルの解析を行なった。

キセノン吸着系の光電子スペクトルと気相のそれとの著しい相違は、低エネルギー側のピークが、吸着系では幅広になる。その幅広の原因をXe-金属のどのような相互作用の機構に求めるかによって、ピークの帰属が異なる。従来の理論では、吸着Xe<sup>+</sup>の電子状態を気相のそれ(

$2P_{3/2}$ )と同じとして、次に、ある相互作用(結晶場、鏡像力等)を仮定して $2P_{3/2}$ の縮退が解けるとした。著者は、吸着系のスペクトル解析では、吸着状態の効果を取り入れるのが自然と考え、その効果を第一義的に考慮した定式化を行なった。即ち、Xe原子の $(5p)^6$ は、金属との相互作用によって、 $5p\sigma$ と $5p\pi$ に分離する。このような相互作用の効果を一義的として、ピークの幅広と帰属を説明した。著者は、この方法を吸着XeとKrの励起スペクトルや吸着Hgの5d-コアースペクトルの帰属の解析に応用した。

吸着キセノンの光電子スペクトルのピークシフトについては、その要因が、“始状態効果(initial state effect)”か“終状態効果(final state effect)”か、をめぐって論争がある。著者は、従来の定性的な議論を一步進めて、“Total-Energy-Approach(TEA)”によって、始及び終状態効果を定量化し、シフトの要因が終状態効果による、ことを明らかにした。続けて、著者は、TEA法を逆光電子分光(Inverse-PES; I-PES)、電子エネルギー損失分光(Electron Energy Loss Spectroscopy; EELS)及びオージェ分光(Auger Electron Spectroscopy; AES)スペクトルのシフトの問題に適用し、各スペクトルのシフトの要因がいずれも終状態効果による、ことを結論した。